

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EP00/2211
KONINKRIJK DER



PCT/EP09/02211
p-516/9
NEDERLANDEN



Bureau voor de Industriële Eigendom

REC'D 13 JUL 2000

WIPO

PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

4

This is to declare that in the Netherlands on March 10, 1999 under No. 1011518,
in the name of:

HOOGOVS STAAL B.V.

in IJmuiden

a patent application was filed for:


"Kunststof bekleed metaal, in het bijzonder verpakkingsstaal",

("Process for producing a plastic web for coating a metal substrate, laminate comprising this
plastic web, and product or component produced therewith")

and that the documents attached hereto correspond with the originally filed documents.

Rijswijk, January 27, 2000.

In the name of the president of the Netherlands Industrial Property Office


P.J.C. van den Nieuwenhuijsen.

Kunststof-bekleed metaal, in het bijzonder verpakingsstaal

- Om diverse redenen is het vaak gewenst metaal te voorzien van een extra laag in de vorm van een metallische of organische coating. Deze laag kan dienen ter bescherming of verfraaiing van het metaal, afhankelijk van de latere toepassing.
- 5 Voor verpakingsstaal wordt meestal een combinatie van een metallische en organische bekledingslaag toegepast zodat het beklede materiaal bij het uiteindelijke gebruik goede bescherming biedt aan het verpakte levensmiddel, geen corrosie gaat vertonen en de kwaliteit van het verpakte levensmiddel gehandhaafd blijft.
- 10 Als metallische deklaag wordt veelal tin of chroom met daarop chroomoxide of een combinatie van deze twee lagen gebruikt. Bij de hier beschreven vinding worden goede resultaten behaald op van een dunne laag chroom en chroomoxide voorzien verpakingsstaal (ECCS), maar de toepassing van de vinding is niet beperkt tot dit type verpakingsstaal.
- 15 Als organische bekledingslaag worden veelal lakken gebruikt. Voorbeelden zijn epoxy en epoxyfenol lakken, polyester lakken en organosol lakken of combinaties hiervan. Soms is bij het gebruik van deze lakken sprake van problemen met vervormbaarheid, optreden van corrosie of afgifte van ongewenste stoffen uit de lak aan het verpakte levensmiddel, of met ongewenste uitstoot van oplosmiddelen.
- 20 Betere resultaten geeft in dit opzicht verpakingsstaal dat is voorzien van een kunststof baan als bekledingslaag. Voorbeelden van hiervoor toepasbare kunststoffen zijn polypropreen, polyetheen, polyamide en polyester. De kunststof baan kan worden aangebracht door deze in een afzonderlijk productieproces te vervaardigen, op te rollen en ter plaatse van de bekledingslijn weer af te wikkelen en door warmte en
- 25 druk op het metaal te laten hechten. Ook kan ter plekke door extrusie een gesmolten dunne baan kunststof worden vervaardigd die in gesmolten of reeds gestolde toestand op het metaal wordt aangebracht.
- De beschreven vinding heeft betrekking op het gebruik van een polyester kunststof baan als beschermingslaag op metaal en heeft betrekking op een kunststof baan
- 30 bestaande uit één of meerdere lagen. In dat laatste geval kan gesproken worden van een hechtlaag en een toplaat, met mogelijk erwijs één of meer tussenlagen. Gebleken is dat de hechting van polyesters, zoals PET (polyetheentereftalaat) aan metaal in eerste instantie acceptabel is, doch verslechtert door vervormings- en conserveringsprocessen die nodig zijn in het productie- en gebruikstraject van
- 35 verpakingsstaal.
- Ook is gebleken dat PVC houdende afdichtingsmassa (compound) die algemeen wordt toegepast om een schroefdeksel luchtdicht op een glazen pot te laten sluiten, onvoldoende hechting vertoont op tot nu toe gebruikte kunststof bekledingslagen.
- Ook is bekend dat de meeste polyesters onder invloed van warmte kristalliseren.
- 40 Voorbeelden van een warmtebehandeling die nodig kan zijn in het productieproces van een metalen verpakking zijn het uitharden van een bedrukking en van compound. Tijdens deze warmtebehandeling treedt bij veel polyesters kristallisatie op. Bij transparante bekledingslagen zal deze kristallisatie zichtbaar zijn als een ongewenste verkleuring: de laag krijgt een opake witachtige kleur.
- 45 Gevonden is dat bij een juiste keuze van de samenstellende componenten van de polyesters en een juiste bereidingswijze genoemde problemen met hechting aan staal na vervorming en gebruik, met verkleuring van de bekledingslaag door een

warmtebehandeling en met hechting aan PVC houdende compounds op te lossen zijn.

Gevonden is dat met name een mengsel van bijvoorbeeld twee soorten polyester interessant is voor het vervaardigen van kunststof bekleed metaal, bijvoorbeeld verpakingsstaal. Dit is bijvoorbeeld een mengsel van kristalliseerbare PET, hierna te noemen PET A, en niet kristalliseerbaar PET, hierna te noemen PET B. Een voorbeeld van een geschikt type PET voor PET A is Eastapak 9921w van Eastman Chemical Company. Een voorbeeld van een geschikt type PET voor PET B is Eastar PETG 6763, ook geleverd door Eastman Chemical Company.

Er is een aantal PET coatings aangebracht met hecht-, tussen- en toplagen waarin verschillende hoeveelheden PET B zijn bijgemengd bij PET A.

Samenvatting

- Het is voordelig voor een goede hechting aan PVC houdende compounds, als voor de toplaag een mengsel van een niet kristalliseerbare en een kristalliseerbare polyester wordt gebruikt, waarbij het percentage niet kristalliseerbare PET bij voorkeur groter dan 25 % is.
- De hechtlaag bestaat bij voorkeur uit een mengsel van een niet kristalliseerbare en een kristalliseerbare polyester, waarbij het percentage niet kristalliseerbaar groter dan 6 en kleiner dan 90% is.
- De gewenste concentratie PET B in de hechtlaag is bijvoorbeeld voor schroefdeksels afhankelijk van het type compound (en hierdoor van de toepassing), met name als een PVC houdende compound wordt aangewend. Uit de testresultaten blijkt dat de hechting van PET aan ECCS beïnvloed wordt door het type compound dat voor de TOC's wordt gebruikt.
- Een polyesterlaag bestaande uit een mengsel van voornamelijk kristalliseerbaar en deels niet-kristalliseerbaar polyester, vertoont bij gebruik als transparante bekledingslaag voor metalen die al dan niet na vervorming tot product nog een warmtebehandeling ondergaan, geen verandering van uiterlijk.
- Een niet kristalliseerbare co-polyester met CHDM is zeer geschikt om de eigenschappen van de polyesterlaag te manipuleren.
- Een PET coating met een hechtlaag van 100 % PET B is niet geschikt als bekledingslaag van verpakingsmetaal dat is bedrukt met thermisch uithardende inkt bedoeld voor de vervaardiging van schroefdeksels.
- Meerdere niet kristalliseerbare polyesters komen in aanmerking om de beschreven effecten te verkrijgen. Een PET/PEN copolymeer is een voorbeeld van een alternatief.
- De volgens de vinding te vervaardigen laminaten zijn geschikt voor onder andere vervaardiging van schroefdeksels, kroonkurken, (full aperture) easy open ends, (delen van) spuitbussen en vergelijkbare delen van verpakkingen.

Materialen.

Gebruikte polyesters.

Drie typen polyester en mengsels daarvan zijn getest. Hier zal worden aangegeven wat de karakteristieken van de verschillende typen zijn. De twee typen polymeer zijn de eerder gedefinieerde PET A en PET B. Voor PET A is Eastapak 9921w gebruikt,

voor PET B is Eastar PETG 6763 gebruikt. Van deze twee typen zijn mengsels gemaakt. Deze beide typen zijn co-polymeren van de 'normale' PET waarbij bij de synthese een hoeveelheid ethyleendiol is vervangen door 1,4 cyclohexaandimethanol (in dit document verder overal aangeduid als CHDM). PET A bevat een zeer laag gehalte CHDM, een hierna te noemen PET C een groter gehalte en PET B een nog hoger gehalte CHDM. PET C is volledig gecopolymeriseerd en heeft een maximaal te bereiken kristalliniteit die lager ligt dan die van PET A. Voor PET C is Eastar PETG 15086 gebruikt. Een dergelijk copolymeer heeft duidelijk andere eigenschappen dan een mengsel van PET A en PET B. Deze PET soorten en mengsels daarvan zijn als bekledingslaag op het substraat aangebracht.

Geteste beklede varianten

De productecodes van de gebruikte kunststof beklede producten en de bijbehorende kunststof-samenstelling zijn in onderstaande tabel weergegeven (alle percentages zijn gewichtspercentages)

code	Hechtlaag	Tussenlaag	Toplaag	staalbasis
TP628A	PET A			0.21 mm ECCS, T61CA
TP628B	PET C			0.21 mm ECCS, T61CA
P 064	100% PET B	PET A	100% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 076	33% PET B	PET A	100% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 077	100% PET B	PET A	33% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 078	66% PET B	PET A	100% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 079	100% PET B	PET A	66% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 080	100% PET B	PET A	100% PET B	0.21 mm ECCS, T61CA
P 086	100% PET B	PET A	100% PET B	0.155 mm ECCS, DR620CA
P 087	50% PET B	PET A	33% PET B	0.155 mm ECCS, DR620CA
P 088	50% PET B	PET A	50% PET B	0.155 mm ECCS, DR620CA
P 089	50% PET B	33% PET B	50% PET B	0.155 mm ECCS, DR620CA
P 090	75% PET B	PET A	66% PET B	0.155 mm ECCS, DR620CA

Het percentage PET A in hecht-, tussen- en toplaag is 100 verminderd met het aangeduide percentage PET B. Bij varianten TP628A en TP628B was een eenlaags coating aangebracht.

Van de varianten zijn P076 - P080 en P086 - P090 gebruikt voor hechtingstesten.

Gelakt blik is bij de compoundtesten als referentiemateriaal meegenomen. Specificaties:

- staalbasis: 0.24 mm T57CA
- vertinning: 2.8/2.8 g/m²
- passivering: 311 (ca. 5 mg/m² Cr)
- laksysteem (hechtlak: ca. 5 g/m² en toplak: ca. 12 g/m² zoals gebruikelijk wordt toegepast voor schroefdeksels.

Testen

Testen compoundhechting.

Om de compoundhechting direct na aanbrengen te testen, wordt op de te onderzoeken bekledingsvariant een laag compound aangebracht en uitgehard in een hete luchtoven bij geëigende omstandigheden. Het monster wordt in smalle stroken geknipt waarna met een mes een stukje van de aangebrachte compound wordt losgesneden. Met het vrijliggende substraat en het losgesneden deel van de compound als aangrijpingspunt wordt vervolgens in een trekbank een 180° peltest uitgevoerd. De hechting van de compound is uitstekend als de compoundlaag breekt tijdens de peltest en voldoende indien de pelwaarde groter is dan 1 N/mm.

Om de compoundhechting na sterilisatie vast te stellen wordt na het aanbrengen en uitharden van de compound het gehele monster in een hoge druk pan met hierin gedemineraliseerd water geplaatst. De pan wordt opgewarmd tot een temperatuur van 121°C waarna het monster gedurende 1 uur bij deze temperatuur wordt gesteriliseerd. Na afkoelen wordt het monster weer in smalle stroken geknipt en door onderdompeling in demi water vochtig gehouden totdat kort daarna volgens de hierboven beschreven procedure een peltest wordt uitgevoerd.

Bepaling hechting coating m.b.v. compound (natte hechting)

In eerste instantie werd geprobeerd deze test uit te voeren als hechtingstest voor de compound. Het bleek dat de hechting van de compound aan het PET sterker was dan de hechting van PET aan ECCS. Deze methode bleek dus geschikt te zijn om de hechting aan ECCS te bepalen.

Om de hechting na sterilisatie te bepalen wordt gebruik gemaakt van het (bijzondere) fenomeen dat het mogelijk is een uitstekende hechting te verkrijgen tussen uitgeharde PVC houdende compound en een toplaag van 100% PET B. De procedure is als volgt.

Op de stroken materiaal met daarop reeds uitgeharde compound worden iets bredere stroken van P064 gelegd. Deze *sandwich* wordt tussen twee roestvaststalen platen gelegd, welke op de vier hoekpunten worden vastgezet met een bout en moer (handvast aangedraaid). Het geheel wordt in een hogedruk pan met demiwater geplaatst en opgewarmd. Na het bereiken van 121°C (1 bar overdruk), wordt nog 1 uur gesteriliseerd. Na afkoelen worden de op elkaar geplaatste monsters uit de houder genomen en in een bekerglas met water geplaatst om de monsters vochtig te houden (laten drogen geeft i.h.a. een verbetering van de hechting). Voor het pellen wordt nu wederom een insnede gemaakt tussen de compound en het te testen beklede materiaal. Dan worden de uiteinden van het testen monsterplaatje en het steunplaatje van P064 in de testbank ingeklemd. Vervolgens wordt op dezelfde wijze als hierboven beschreven is, een 180° peltest uitgevoerd.

De met deze methode bepaalde hechting is een maat voor hechting in natte toestand en geeft dus een indicatie van de hechting op bijvoorbeeld de binnenzijde van een gesteriliseerde verpakking.

Resultaten

Compoundhechting (samenstelling toplaag)

Er is een groot verschil in bereikbare hechting tussen compound en bekledingslaag

tussen de geteste mengsels van de varianten PET A en PET B, en PET C (co-polymeer).

PET A (TP628A) en PET C (TP628B) vertonen nauwelijks hechting aan een PVC houdende compound. In beide gevallen is sprake van sterk onvoldoende hechting in droge toestand. Deze varianten zijn niet geschikt voor toepassing als coating voor de binnenzijde van schroefdeksels (krachten gemeten van circa 0.1-0.2 N/mm; de pelkracht ligt wenselijk boven 1 N/mm).

In principe is een zeer goede hechting te verkrijgen tussen PVC houdende compound en een toplaag bestaande uit een mengsel van PET A en PET B. Er zijn een aantal PVC houdende compounds getest. Sommige van de compounds zijn (volgens de leverancier) met name geschikt voor pasteurisatie, andere typen voor sterilisatie toepassingen. Compounds van verschillende leveranciers zijn getest. Zoals uit de tabel met de testresultaten wat betreft de compoundhechting onmiddellijk na aanbrengen blijkt, hangt van de geteste compound af welk percentage PET B nodig is.

Hechting van enkele compounds op de geteste varianten onmiddellijk na aanbrengen

Variantcode	Compound 1	Compound 2	Compound 3	Compound 4
P064	breuk	breuk	niet getest	niet getest
P077	matige hechting	breuk	niet getest	niet getest
P079	breuk	breuk	niet getest	niet getest
P086	niet getest	niet getest	breuk	breuk
P087	breuk	breuk	geen hechting	geen hechting
P088	breuk	breuk	breuk	sterke hechting
P089	breuk	breuk	breuk	breuk
P090	breuk	breuk	breuk	breuk

Compound 1: compound van leverancier A geschikt voor pasteurisatie (vette levensmiddelen)

Compound 2: compound van leverancier A voor sterilisatietoepassingen (vette levensmiddelen)

Compound 3: compound van leverancier B geschikt voor hot fill en pasteurisatie toepassingen

Compound 4: compound van leverancier B geschikt voor sterilisatietoepassingen

Indien breuk bij het afpellen optreedt is de compoundhechting optimaal.

Indien onmiddellijk na aanbrengen een goede hechting werd verkregen (breuk in de compound bij het afpellen), bleek in alle gevallen na sterilisatie of pasteurisatie de hechting van de compound aan de PET bekledingslaag groter dan van de bekledingslaag aan het ECCS. Een goede compoundhechting ook na pasteurisatie of sterilisatie is essentieel voor een succesvol toepassen van deze materialen daar vrijwel altijd een dergelijke behandeling wordt toegepast.

In alle gevallen werd gevonden dat de geteste compounds op TP628A en TP628B sterk onvoldoende hechting vertoonden. Van deze varianten heeft variant TP628B (PET C) een iets minder slechte hechting, maar nog steeds onvoldoende hechting aan PVC houdende compound.

Voor non-processable/pasteurisatie toepassingen is ≥ 50 % PET B in de toplaag voldoende om goede compoundhechting met alle geteste compounds te krijgen. Voor sterilisatie toepassingen is een hoger percentage noodzakelijk: ≥ 66 % PET B in de toplaag. Bij deze concentraties PET B zijn alle geteste compounds geschikt. Echter,

voor beide gevallen geldt dat, afhankelijk van het gebruikte compound, lagere percentages ook goede resultaten kunnen opleveren. Door gebruik te maken van specifieke compounds voor specifieke toepassingen kunnen dus lagere percentages PET B in de toplaag gebruikt worden.

5

Peltest na hechting aan PVC compound (natte hechting) (samenstelling hechtlaag)

Door het monster aan een referentiemonster met hierop aangebrachte compound te sealen, kan de kracht worden bepaald die nodig is om de compound los te trekken. Als de hechting van de compound aan de PET groot genoeg is, wordt niet de compoundhechting aan het kunststof gemeten maar de hechting van de kunststof laag aan het staal. Deze is onder natte omstandigheden lager dan de hechting onder droge omstandigheden. In de tabel zijn een aantal resultaten weergegeven.

Variantcode	F _{gem} compound 1 N/mm	F _{gem} compound 2 N/mm	hechtlaag
P064	2.5; 2.6	1.7; 1.7	PET B
P076	1.2; 3.0	0.1*; 0.3*	33 % PET B
P077	2.4; 2.4	1.6; 1.6	PET B
P078	2.8; 3.1	0.4*; 2.1, 0.6*, 0.7*	66 % PET B
P079	2.6; 2.8	1.7; 1.7	PET B
P080	2.3; 2.5	0.9; 1.2	PET B
P088	n.b.	0.5*, 0.3*	50% PET B
P089	n.b.	0.3*, 0.2*	50% PET B
P090	n.b.	0.6, 1.0	75% PET B
lak. Ref	2.2; 2.3	2.6; 1.4, 1.8, 1.3	
*: geen of nauwelijks hechting, n.b.: niet bepaald			

15

Het beeld van de coating met hechtlaag 100 % PET B is vrij consistent, hoewel de beide typen compound een verschillend effect geven op de hechting.

Bij de varianten met een hechtlaag met 33% PET B treedt wat meer spreiding op. Duidelijk is dat de hechting aan staal bij gebruik van compound 2 aanzienlijk lager (onvoldoende) is. Dit effect wordt ook gevonden bij gebruik van compound 1, hoewel hier een minder sterk effect optreedt. Bij compound 1 lijkt de hechting in alle gevallen voldoende te blijven.

De relatie tussen de hoeveelheid PET B in de hechtlaag en de hechting aan het ECCS (onder natte omstandigheden) gemeten met compound 2, kan beschreven worden volgens de formule

25

$$Pel\ sterkte = 1,4 \cdot 10^{-4} * P^2$$

30

waarin P het percentage PET B in de hechtlaag is en de pelsterkte wordt uitgedrukt in N/mm.

In het geval van compound 1 liggen de gemeten waarden veel hoger. Verschil tussen de twee typen is dat compound 2 een sterilisatie compound is, terwijl compound 1 meer geschikt is voor hot fill en pasteurisatie. In dit geval kan de relatie beschreven

worden met de vergelijking

$$Pel\ sterkte = \ln P - 1.96$$

- 5 Een duidelijke conclusie uit deze metingen is dat verschillende compounds tot een verschillende hechting leiden. Voor bepaalde toepassingen zijn lage gehalten van PET B mogelijk.

Discussie

10

Toplaag

- De toplaag van een PET coating (m.n. bestemd voor schroefdeksels) moet een goede hechting aan een PVC bevattende compound hebben. ~~Hechting van PET aan een~~
PVC is moeilijk te realiseren. Over het algemeen wordt aangenomen dat PET niet
15 hecht aan PVC. Bekende oplossingen om de hechting aan compound te verbeteren zijn vrij complex en maken in sommige gevallen gebruik van PVC houdende lagen. Met de hier beschreven methode van het mengen van een kristalliseerbare en een niet kristalliseerbare PET wordt op een eenvoudige manier een zeer goede hechting verkregen.

20

Tussenlaag

- Voor de tussenlaag is bij transparante bekledingslagen van belang dat het uiterlijk van de laag niet zichtbaar verandert door (droge) warmtebehandelingen. Gebleken is dat bij de normaal toegepaste kristalliseerbare polyesters zoals PET A door een
25 warmtebehandeling een ongewenste verkleuring optreedt. Gevonden is dat bij het gebruik van een polyesterlaag bestaande uit een mengsel van voornamelijk kristalliseerbaar (PET A) en deels niet-kristalliseerbaar polyester (PET B), geen verandering van uiterlijk waarneembaar is bij gebruik als transparante bekledingslaag voor metalen die nog een warmtebehandeling dienen te ondergaan
30 (bijv. voor het uitharden van een compound of een bedrukking).

Hechtlaag

- Het blijkt dat bij sterilisatie en pasteurisatie de hechting van een PET A of PET C onvoldoende is om een geschikt materiaal te verkrijgen voor gebruik als
35 basismateriaal voor metalen verpakkingen. De hechting van PET aan staal wordt sterk verbeterd door een mengsel van PET B en PET A te gebruiken. Een te hoog percentage PET B leidt tot ongewenste vervorming van de coating (vorming van rimpels) waardoor het laminaat niet bruikbaar is als materiaal voor met name met thermisch uithardende inkt bedrukte
40 schroefdeksels.

Niet kristalliseerbare PET

- Vergelijking tussen PET C en een mengsel van PET B en PET A geeft het belang aan van het kiezen van een mengsel. Zo is bijvoorbeeld compoundhechting aan PET
45 C absoluut onvoldoende. Dit betekent dat ook andere polyesters die een niet kristalliseerbaar karakter hebben een gelijk effect zullen opleveren, bijvoorbeeld gecopolymeriseerd PET waarin ca. 15% van de gewichtsfractie tereftaalzuur is vervangen door naftaleendicarbonzuur,

bij voorkeur 2,6 naftaleendicarbonzuur. De zuivere polyester van naftaleendicarbonzuur en ethyleenglycol (PEN) heeft als bijkomend voordeel zeer goede barrière eigenschappen.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het vervaardigen van een kunststof baan door extrusie van een mengsel van verschillende polyesters.
5
2. Werkwijze volgens conclusie 1 met het kenmerk dat de polyesters copolyesters zijn.
:
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2 met het kenmerk dat het mengsel een
10 mengsel is van wel en niet kristalliseerbare polyesters.
4. Werkwijze volgens conclusie 3 met het kenmerk dat het niet kristalliseerbare polyester een CHDM gemodificeerde copolyester is.
- 15 5 Werkwijze volgens conclusie 4 met het kenmerk dat het CHDM gemodificeerde copolyester is verkregen door reactie van een mengsel van tereftaalzuur, ethyleenglycol (ethaandiol) en CHDM.
- 6 6 Werkwijze volgens conclusie 3 met het kenmerk dat het niet kristalliseerbare polyester een PET/PEN copolymeer is dat is verkregen door reactie van een
20 mengsel van tereftaalzuur, naftaleendicarbonzuur en ethyleenglycol (ethaandiol).
7. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies waarbij de baan een latere
25 warmtebehandeling en /of substantiële vervorming moet ondergaan met het kenmerk dat de niet kristalliseerbare gewichtsfractie in het mengsel groter is dan 6 %.
8. Werkwijze volgens conclusie 7 met het kenmerk dat de niet kristalliseerbare
30 gewichtsfractie kleiner is dan 90 %.

9. Werkwijze volgens conclusie 7 of 8 met het kenmerk dat de niet kristalliseerbare gewichtsfractie groter is dan 10 %.
 10. Werkwijze volgens een der conclusies 7 - 9 met het kenmerk dat de niet kristalliseerbare gewichtsfractie groter is dan 30 %.
 11. Werkwijze volgens een der conclusies 7 - 10 met het kenmerk dat de niet kristalliseerbare gewichtsfractie groter is dan 50 %.
-
12. Werkwijze volgens een der conclusies 7 - 11 met het kenmerk dat de niet kristalliseerbare gewichtsfractie groter is dan 65 %.
 13. Werkwijze volgens een der conclusies 7 - 12 met het kenmerk dat de niet kristalliseerbare gewichtsfractie groter is dan 75 %.
 14. Laminaat omvattende een metalen substraat, een kunststof laag omvattende althans een hechtlaag waarbij de hechtlaag in hoofdzaak bestaat uit een kunststof baan vervaardigd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1 - 13.
 15. Laminaat omvattende een metalen substraat, een kunststof laag omvattende althans een toplaag waarbij de toplaag in hoofdzaak bestaat uit een kunststof baan vervaardigd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1 - 13.
 16. Laminaat volgens conclusie 14 en 15, omvattende althans een zich tussen hechtlaag en toplaag uitstrekkende tussenlaag waarbij de tussenlaag in hoofdzaak bestaat uit een kunststof baan vervaardigd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1 - 11.
 17. Schroefdeksel vervaardigd van een laminaat volgens een der conclusies 14 - 16.

18. Kroonkurk vervaardigd van een laminaat volgens een der conclusies 14 - 16.
19. Easy open end vervaardigd van een laminaat volgens een der conclusies 14 - 16.
- 5 20. Samenstel van een van het laminaat volgens een der conclusies 14 - 16 vervaardigd onderdeel en een PVC houdende compound.
-
- 10 ~~21. Samenstel volgens conclusie 20 waarbij de niet kristalliseerbare~~
gewichtsfractie in de toplaag groter is dan 25 %.
22. Samenstel volgens conclusie 20 of 21 waarbij genoemde gewichtsfractie groter is dan 35 %.
- 15 23. Samenstel volgens een der conclusies 20 - 22 waarbij genoemde gewichtsfractie groter is dan 45 %.
24. Samenstel volgens conclusie 20 - 23 waarbij genoemde gewichtsfractie groter is dan 60 %.
- 20 25. Samenstel volgens conclusie 20 - 24 waarbij genoemde gewichtsfractie groter is dan 70 %.